

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-508770

(43) 公表日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 1 1 D 17/00  
3/386

識別記号

庁内整理番号

9546-4H  
9546-4H

F I

C 1 1 D 17/00  
3/386

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-522179  
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)3月23日  
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)10月3日  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 0 3 1 6 4  
(87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 3 0 0 6  
(87) 国際公開日 平成6年(1994)10月13日  
(31) 優先権主張番号 9 3 2 0 1 0 0 7 , 7  
(32) 優先日 1993年4月6日  
(33) 優先権主張国 欧州特許機構 (E P)  
(81) 指定国 A U , C A , C Z , J P , P L ,  
R U , U S

(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、  
ブラザ (番地なし)  
(72) 発明者 スチアーラ、ステファノー  
イタリア国ローマ、ピアレ、デイ、カドウ  
チ、ネルラ、グエルラ、ディ、リベラツィ  
オーネ、131  
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 酵素を含有したラバトリーブロック

(57) 【要約】

酵素系を含んだ固形ラバトリーブロック。そのラバトリーブロックは環境上適合して、高い汚れ除去能を示す。

## 【特許請求の範囲】

1. 0.1～50%の酵素系を含み、便器水に溶解していくと有効量の上記酵素系を含んだ永続的水溶液を形成することで特徴付けられるラバトリークレンジングブロック。

2. 酵素系がリパーゼ、セルラーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ又はそれらの混合物から選択される酵素からなる、請求項1に記載のラバトリークレンジングブロック。

3. 酵素がリパーゼである、請求項2に記載のラバトリークレンジングブロック。

4. 永続的水溶液が4～10のpHを有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のラバトリークレンジングブロック。

5. 10%以上の界面活性剤系を更に含んでいる、請求項1～4のいずれか一項に記載のラバトリークレンジングブロック。

6. ブロックが便器水に次第に溶解していくと1～500ppmの活性酸素を更に含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のラバトリークレンジングブロック。

7. 活性酸素源が過酸化水素又はその供給源、前形成ペルオキシ酸、過酸化物及びそれらの混合物から選択される、請求項6に記載のラバトリークレンジングブロック。

8. 0～20%のキレート化剤系を更に含んでいる、請求項1～7のいずれか一項に記載のラバトリークレンジングブロック。

9. 0～50%のフィラー系を更に含んでいる、請求項1～8のいずれか一項に記載のラバトリークレンジングブロック。

10. 0～20%の過酸前駆物質を更に含んでいる、請求項1～9のいずれか一項に記載のラバトリークレンジングブロック。

11. 便器の汚れを除去することに関する、ラバトリークレンジングブロック中における酵素系の用法。

**【発明の詳細な説明】****酵素を含有したラバトリーブロック**発明の分野

本発明は酵素を含有した固形ラバトリークレンジングブロックに関する。そのブロックは良好な汚れ除去能力を有するようにデザインされている。

発明の背景

便器を浄化及び脱臭するためのラバトリーブロックは当業界で周知である。このようなラバトリーブロックは、典型的には、望ましい浄化及び脱臭性能を示す界面活性剤と塩素化合物を含んでいる。

しかしながら、先行技術で開示されたラバトリーブロックでは便器でしばしばみられる生理学的汚物の汚れ除去の問題を効率的には扱っていない。市販のラバトリーブロックに含有される界面活性剤は、最適な改善された汚れ除去を果たせるほど十分に高い濃度で存在していない。塩素化剤はそれらの漂白作用のせいでそれらの汚れ除去能力について知られている。上記塩素化剤の便器内汚れ除去作用は低濃度だと制限される。

したがって、本発明の目的は完全に環境上安全である固形ラバトリーブロック中に配合された効率的な汚れ及び脂肪除去系を提供することである。

これらの目的に答えて、本発明では汚れ除去活性剤として酵素系を含んだラバトリーブロックを処方することを提案している。

本発明によるブロックは次第に水に溶解して、溶解状態で諸成分を放出する。こうして、一定及び規定量の様々な成分を含んだ永続的水溶液が便器で形成される。

本発明の利点は、酵素が水洗間の全期間にわたり便器水中で永続的に活性なことである。

発明の要旨

本発明は0.1～50%の酵素系を含むことで特徴付けられる固形ラバトリーブブロックであり、上記ブロックが上記便器水に次第に溶解していくと、上記ラバトリーブブロックは有効量の上記酵素系を含んだ永続的水溶液を形成する。

本明細書で示されるすべての比率、パーセンテージ及び部は、他で指摘されないかぎり、“重量”による。

#### 発明の具体的な説明

本発明は固形ラバトリークレンジングブロックに関する。現在市場には2つのタイプのラバトリーブロック、リム(in-rim)及び水槽(in-cistern)タイプラバトリーブロックがある。リムタイプブロックは、それらが慣用的タイプのリムケージにいて便器の縁から吊り下げるようにデザインされている点で、水槽タイプブロックと異なる。水槽タイプブロックは水槽自体にのけるようにデザインされている。ブロックの位置に応じて活性成分の性質は異なるが、ブロックが水に浸漬される時間の長さによる。本発明によるラバトリーブロックはリム及び水槽タイプ双方のラバトリーブロックとして用いられるようにデザインされている。

本発明によるブロックは次第に水に溶解して、それにより溶解状態で諸成分を放出する。こうして、一定及び規定量の様々な成分を含んだ永続的水溶液が便器で形成される。

本発明のラバトリーブロックは、本質的特徴として、0.1～50%、好ましくは1～40%、更に好ましくは2～25%の酵素系を含んでいる。用いられる適切な酵素はリパーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、多糖ヒドロラーゼ及びそれらの混合物から選択される。本発明で使用上好ましい酵素はリパーゼである。

典型的には、本発明によるラバトリーブロックは、ラバトリーブロックの脂肪分解活性が0.01～5000 KLU、好ましくは0.1～1000 KLU、最も好ましくは1～150 KLU/g ラバトリーブロックであるようにリパーゼ酵素を含んでいる。KLUはリパーゼ活性を測定するためにノボ(Novo)により規定された標準キロ単位である。

本発明によるラバトリーブロックは、典型的には、ラバトリーブロックのタンパク質分解活性が0.01～500 KNPU、好ましくは0.05～200 KNPU、最も好ましくは1～100 KNPU/g ラバトリーブロックであるようにプロテアーゼ酵素を含んでいる。KNPUはキロノボプロテアーゼ単位を表す。

本発明によるラバトリーブロックは、典型的には、ラバトリーブロックのデンプン分解活性が0.01~500KNU、好ましくは0.1~250KNU、最も好ましくは1~100KNU/gラバトリーブロックであるようにアミラーゼ酵素を含んでいる。KNUはアミラーゼ活性を測定するために用いられるキロノボ単位である。

典型的には、本発明によるラバトリーブロックは、ラバトリーブロックのセルロース分解活性が0.01~50000CEVU、好ましくは0.1~10000CEVU、更に好ましくは1~1500CEVU/gラバトリーブロックであるようにセルラーゼ酵素を含んでいる。CEVUはセルラーゼ活性を測定するための標準単位である。

本発明で有用な市販酵素には：

- バチルス(Bacillus)、特にB. リチェニホルミス(licheniformis)(例えば、アルカラーゼ<sup>(R)</sup>)及びUS3 723 250による好アルカリ性バチルス株(例えば、サビナーゼ<sup>(R)</sup>)からのプロテアーゼ〔双方とも、ノボ・インダストリー社(Novo Industri A/S)から市販〕
- バチルス、特にB. リチェニホルミスの $\alpha$ -アミラーゼ、ターマミル(Termamyl<sup>(R)</sup>)(ノボ・インダストリー社)
- フサリウム(Fusarium)、特にF. オキシスポラム(oxysporum)、US3 652 399(タケダ)、PCT/DK89/00001のプロテアーゼ
- ヒューミコラ(Humicola)、特にH. インソレンス(insolens)、セルザイム(Celluzyme<sup>(R)</sup>)(ノボ・インダストリー社)、US4 435 307(ノボ)のセルラーゼ
- ヒューミコラ、特にH. ラヌギノサ(lanuginosa)、リポラーゼ(Lipolase<sup>(R)</sup>)(ノボ)、EP305 216(ノボ)及びUS4 810 414(ノボ)のリパーゼがある。

酵素系は便器でみられる糞、尿及び脂肪汚れの除去に役立つ。酵素、特にリパーゼは糞汚れの大部分を占める糞中に存在する成分を攻撃することにより便器でみられる汚れを除去する上で有効であると考えられる。

本発明によるラバトリーブロックはいくつかの任意成分を含有してもよい。1つのこのような成分は界面活性剤系である。界面活性剤の配合はラバトリーブロックの高い浄化能を付与し、他のすべての成分が配合しうる固形マトリックスを与える。ブロックは少なくとも10%の界面活性剤系を含んでいる。本発明で用いられる界面活性剤にはアニオン系及びノニオン系界面活性剤又はそれらの混合物がある。

本発明で用いられるアニオン系界面活性剤には、例えば脂肪アルコール及びアルキルフェノール、アルカリ金属アルカンスルホネート、アルカリ金属オレフィンスルホネート及びアルカリ金属スルホサクシネートから誘導される、例えばアルキル置換ベンゼンスルホネートのアルカリ金属塩、アルカリ金属アルキルスルホネート、アルカリ金属アルキルスルホネート及びアルカリ金属アルキルエーテルサルフェートがあるが、ナトリウム塩が好ましい。最も好ましくはナトリウムアルキル金属スルホネート及びサルフェートである。

用いられるノニオン系界面活性剤は液体又は固体エトキシシル化 $C_6 - C_{24}$ 脂肪

アルコールノニオン系界面活性剤、脂肪酸 $C_6 - C_{24}$ アルカノールアミド、 $C_6 - C_{20}$ ポリエチルグリコールエーテル、分子量1000~80000のポリエチレングリコール及び $C_6 - C_{24}$ アミノキシドから選択することができる。

本発明のラバトリーブロックは0.001~10%、好ましくは0.001~3%の可溶性カルシウム塩を更に含んでもよい。カルシウム塩は酵素を安定化するために使用できる。

本発明のラバトリーブロックは硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、さほど好ましくはないがリンナトリウム塩、例えば三リン酸ナトリウムのような無機塩のフィラー、あるいは粘土、尿素又は方解石のような不活性フィラーを更に0~50%、好ましくは5~30%含んでもよい。フィラーは、活性成分が望ましい様式で放出されるように、ラバトリーブロックの機械的性質を調整するために使用できる。

本発明のリム及び水槽タイプラバトリーブロックの組成に関する差異は、もっぱら、但し必ずではないが、溶解速度を決定するために本発明で用いられる界面

活性剤、フィラー及びポリマーのタイプに依存している。組成差異は当業界で周知である。水槽タイプラバトリブロックは好ましくは低可溶化速度の界面活性剤も含有でき、高度のエトキシ化の長鎖高級アニオン系又はノニオン系から選択してもよい。水槽タイプラバトリブロックには徐溶解性ポリマー又は油のような可溶化速度を減少させる特別な成分も含有させてよい。

本発明のラバトリブロックは便器水中に1～500ppm、好ましくは5～300ppm、更に好ましくは10～200ppmの活性酸素を任意の特徴として更に含有させることができる。活性酸素源は過酸化水素又はその供給源、前形成ペルオキシ酸、有機過酸化物及びそれらの混合物から選択できる。本明細書で用いられる活性酸素濃度とは酸化数ゼロの元素状酸素の%濃度に関し、水に還元されたものは過酸化合物の過酸化官能基が完全に酸化物に還元されたときに所定過酸

化合物の所定%濃度に化学量論的に相当する。

本発明による過酸化水素源とは、水と接触しているときに過酸化水素を発生する化合物に関する。本発明で使用に適した水溶性の過酸化水素源には過硫酸塩、過炭酸塩、金属酸化物及び過ホウ酸塩がある。

本発明によるラバトリブロックで使用に適した前形成ペルオキシ酸にはジペルオキシドデカン二酸DPDA、過フタル酸マグネシウム、過ラウリン酸、過安息香酸、ジペルオキシアゼライン酸及びそれらの混合物がある。本発明によるブロックは0.01～30%の上記前形成ペルオキシ酸を含んでいる。

本発明によるラバトリブロックで使用に適した有機過酸化物には過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウロイル、過酸化ジクミル及びそれらの混合物のようなジアシル及びジアルキル過酸化物がある。本発明によるブロックは0.01～30%の上記有機過酸化物を含んでいる。

場合により、ラバトリブロックは過酸前駆物質、即ち過酸化水素との反応でペルオキシ酸を生成する化合物を更に含んでもよい。本発明で使用に適した過酸前駆物質の例はアセチルトリエチルシトレート(ATC)、テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、無水コハク酸又はマレイン酸のようなエステル、アミド、イミド及び無水物のクラスの中でみられる。これら漂白剤のすべてが環境

上適合して、無臭である。

上記系のもう1つの任意成分は酸又はアルカリである。酸又はアルカリは便器水のpHがpH4～10の範囲内であることを保証するために用いられる。本発明の酵素の安定性及び活性は、上記便器水のpHが本発明で用いられる酵素にとり最適のレベルであることを保証することにより最適にできる。

加えて、この目的で用いられる本発明の酸は、それらがその場で過酸化水素との反応により対応する過酸を低濃度で形成し、こうしてラバトリーブロックの全本性能を高めるという利点を有することがある。これらの酸はライムスケール除

去を行うキレート化及び／又はビルディング性能を有するように更に選択することができる。本発明で利用できる酸は有機又は無機酸、好ましくはクエン酸、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸及び酒石酸、最も好ましくはクエン酸及びマレイン酸のような有機酸である。

本発明で用いられるアルカリには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルカリ金属、水酸化アルカリ土類金属及びアミン、例えばモノエチルアミン、モノエタノールアミン及びトリエタノールアミンがある。

ラバトリーブロックのもう1つの追加成分はキレート化剤系である。キレート化剤系は全体ライムスケール／サビ除去性能を改善する。更に、キレート化剤系は処方物中における漂白剤の安定性を改善することもある。適切なキレート化剤はEDTA、NTAから、好ましくはs, s - エチレンジアミノジサクシネート及びジピコリン酸のような生分解性キレート化剤から選択される。

別の任意成分にはラバトリーブロックの審美性を改善するために用いられる香料及び色素がある。ラバトリーブロック中に含有されるこれらの香料及び色素は活性酸素源の存在下でそれらの安定性に基づき選択される。上記ブロックが香料及び色素を含んでいる本発明の好ましい態様においては、上記化合物がラバトリーブロックの成分であるとき、上記香料及び色素が活性酸素源の添加前に酵素及び他の任意成分とプレミックスされるプロセスで上記ブロックを製造することが望ましい。

ラバトリークレンジングブロックは、例えばEP - A - 462 643明細書



で記載されるように、当業界で周知の常法により形成される。諸成分はミックスして適切な粘稠度のドゥを形成し、その後押出して、所定の長さに切断して、ブロックを形成する。押出しプロセスは固形石鹼を製造するために常用されるような簡単な慣用的な押出し装置を用いることにより実施できる。一方、ラボトリーブロックは諸成分のすべてをブロックに圧縮することにより製造してもよい。

本発明は下記例で更に説明される。

例

下記組成物は掲載された諸成分を掲載された割合で混合することにより作られる。

<u>例1、2、3、4</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
成分	重量%			
ナトリウムココナツアルキルサルフェート	50	53	55	55
ルテンゾール (Lutensol) A 0 3 0	5	2	-	-
硫酸ナトリウム	30	30	28	28
リポラーゼ <sup>R</sup> 1 0 0 L	10	5	5	5
サビナーゼ <sup>R</sup> 8. 0 L	-	5	5	3
セルザイム <sup>R</sup>	-	-	2	2
香料	4	4	4	4
色素又は顔料、水	残部	残部	残部	残部
<u>例5、6、7、8</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
成分	重量%			
ナトリウムココナツアルキルサルフェート	50	50	50	55
ラウリルエーテルサルフェート	3	3	3	-
硫酸ナトリウム	10	10	13	15
リポラーゼ <sup>R</sup> 1 0 0 L	5	5	5	5
サビナーゼ <sup>R</sup> 8. 0 L	3	3	3	-
過硫酸ナトリウム	-	10	10	8
クエン酸	20	10	10	10
ジピコリン酸	3	3	3	-
香料	5	5	5	6
色素又は顔料、水	残部	残部	残部	残部

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/03164

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(5) : C11D 3/386 US CL : 252/174.12, 174, DIG. 12, DIG. 16 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 252/174.12, 174, DIG. 12, DIG. 16 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ---- Y	US, A, 4,842,762 (SABOL, JR. ET AL) 27 JUNE 1989, SEE EXAMPLES 1-4; SEE COL. 8, LINES 51-52.	1-2 ---- 3
A	US, A, 5,178,787 (HUNG ET AL) 12 JANUARY 1993, SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-3
X ---- Y	US, A, 3,798,181 (VAZQUEZ) 19 MARCH 1974, SEE COL. 6, LINES 23-24; EXAMPLES 1.	1-2 ---- 3
A	US, A, 4,248,827 (KITKO) 03 FEBRUARY 1981, SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-3
X ---- Y	EP, A, 0,466,484 (FRY) 15 JANUARY 1992, SEE COL. 7, LINES 54-55; SEE COL. 3, LINE 17- LINE 45.	1-2 ---- 3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 JUNE 1994		Date of mailing of the international search report JUN 29 1994
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)308-0687		Authorized officer PAUL LIEBERMANN Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/03164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, A, 89/12090 (VAN DIJK) 14 DECEMBER 1989, SEE COL. 4, LINES 25-26; COL. 2, LINE 1-27.	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/03164

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 11  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
THE WORDING OF THE CLAIM "USE OF" IS CONSIDERED VAGUE IN THAT THE OFFICE IS NOT SURE WHETHER SUCH CLAIM IS A METHOD OF USE OR A COMPOSITION.
  
3. ☒ Claims Nos.: 4-10  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.